

PAT-NO: JP410101486A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10101486 A
TITLE: OPTICAL MATERIAL FOR ULTRAVIOLET LASER BEAM
PUBN-DATE: April 21, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOMATSU, RYUICHI	
SUGAWARA, TAMOTSU	
TAKAHASHI, MASAKUNI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI MATERIALS CORPN/A	

APPL-NO: JP08258198
APPL-DATE: September 30, 1996

INT-CL (IPC): C30B029/22 , G02B001/02 , H01S003/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical material having excellent heat conductivity with hardly cracking, not generating a color center without cloudiness by constituting a window material with a specific single crystal in the optical material containing the window material provided in an optical path of ultraviolet laser beams.

SOLUTION: This optical material of high light transmittance without damaging high-power ultraviolet laser beams is obtained by constituting a window material 11 and a lens material 12 both provided in an optical path 10 of ultraviolet laser beams with a lithium tetraborate single crystal. A lithium tetraborate single crystal has a wide transparent region to wavelengths of the incident laser beam and high threshold value of light damage, and is easily formable of a high-quality large size crystal and has excellent processability, then is suitable for an optical material such as a window material, a lens material, an attenuator material, a beam splitter material, a laser cavity optics material and a beam shaping optics material for ultraviolet laser beams.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101486

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 3 0 B 29/22

C 3 0 B 29/22

C

G 0 2 B 1/02

G 0 2 B 1/02

H 0 1 S 3/02

H 0 1 S 3/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-258198

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月30日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 小松 ▲隆▼一

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 菅原 保

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高橋 正嗣

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

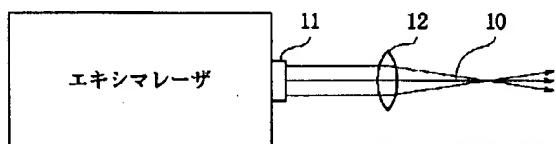
(74) 代理人 弁理士 須田 正義

(54) 【発明の名称】 紫外レーザー光用光学材

(57) 【要約】

【課題】 高出力の紫外レーザー光を損傷することなく高い透過率で透過可能であって、熱伝導率が良好で割れにくく、カラーセンタが発生せず、曇りのない紫外レーザー光用光学材を得る。

【解決手段】 紫外レーザー光の光路10に設けられる紫外レーザー光用の窓材11、レンズ材12、アッテネータ材、ビームスプリッタ材、レーザーキャビティオプティクス材及びビームシェイピングオプティクス材等の光学材を四ほう酸リチウム単結晶で構成する。



10 紫外レーザー光の光路

11 窓材

12 レンズ材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外レーザ光の光路(10)に設けられる窓材(11)を含む紫外レーザ光用光学材において、前記窓材(11)が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする紫外レーザ光用光学材。

【請求項2】 紫外レーザ光の光路(10)に設けられるレンズ材(12)を含む紫外レーザ光用光学材において、前記レンズ材(12)が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする紫外レーザ光用光学材。

【請求項3】 紫外レーザ光の光路(10)に設けられるアッテネータ材を含む紫外レーザ光用光学材において、前記アッテネータ材が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする紫外レーザ光用光学材。

【請求項4】 紫外レーザ光の光路(10)に設けられるビームスプリッタ材を含む紫外レーザ光用光学材において、前記ビームスプリッタ材が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする紫外レーザ光用光学材。

【請求項5】 紫外レーザ光の光路(10)に設けられるレーザキャビティ光学材を含む紫外レーザ光用光学材において、前記レーザキャビティ光学材が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする紫外レーザ光用光学材。

【請求項6】 紫外レーザ光の光路(10)に設けられるビームシェイピング光学材を含む紫外レーザ光用光学材において、前記ビームシェイピング光学材が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする紫外レーザ光用光学材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外領域のレーザ光（以下、紫外レーザ光という）の光路に設けられる窓材、レンズ材、アッテネータ（attenuator）材、ビームスプリッタ（beamsplitters）材、レーザキャビティ光学材（laser cavity optics）材及びビームシェイピング光学材（beam-shaping optics）材等の紫外レーザ光用光学材に関する。更に詳しくは四ほう酸リチウム単結晶（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）からなる紫外レーザ光用光学材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】工業的に利用されている紫外レーザ光としてエキシマレーザ（excimer laser）がある。エキシマレーザは、1970年にソ連のBasov等により液体Xeを電子ビームで励起する方法で初めて実現した。1976年には放電励起方式でも発振に成功し、産業用レーザとして使用されるようになった。放電励起エキシマレーザは紫外線のパルス繰返し発振レーザであって、ArF（193nm）、KrF（248nm）、XeCl（308nm）などの化合物が発する紫外光を光共振器により増大させ、レーザ光として取り出したものである。このレーザの応用としては、高分子材料の加工（アブレーション

加工）、表面改質、マーキング、薄膜作製等の他に、医薬品の製造、同位体の分離、レーザレーダなどの多くの研究が進められている。

【0003】このエキシマレーザで発生する紫外レーザ光を取り出し、使用に供するために、紫外レーザ光を透過可能な窓材、レンズ材等が設けられている。従来、この種の紫外レーザ光用窓材、レンズ材等は、 CaF_2 、 MgF_2 、合成シリカ等により構成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、 CaF_2 や MgF_2 は透過率が良好である反面、熱伝導率が悪く、もろく割れ易い欠点があった。また CaF_2 や MgF_2 はカラーセンタが発生し易く、紫外レーザ光用光学材に使用するときには、カラーセンタが発生していない箇所を選別する必要があった。また合成シリカはカラーセンタは発生しにくいものの、曇り易い欠点があった。本発明の目的は、熱伝導率が良好で割れにくく、カラーセンタが発生せず、曇りのない紫外レーザ光用光学材を提供することにある。本発明の別の目的は、高出力の紫外レーザ光を損傷することなく高い透過率で透過可能な紫外レーザ光用光学材を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、図1に示すように、紫外レーザ光の光路10に設けられる窓材11を含む紫外レーザ光用光学材において、窓材11が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする。請求項2に係る発明は、図1に示すように、紫外レーザ光の光路10に設けられるレンズ材12を含む紫外レーザ光用光学材において、レンズ材12が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする。

【0006】請求項3に係る発明は、紫外レーザ光の光路に設けられるアッテネータ材を含む紫外レーザ光用光学材において、アッテネータ材が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする。請求項4に係る発明は、紫外レーザ光の光路に設けられるビームスプリッタ材を含む紫外レーザ光用光学材において、ビームスプリッタ材が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする。

【0007】請求項5に係る発明は、紫外レーザ光の光路に設けられるレーザキャビティ光学材を含む紫外レーザ光用光学材において、レーザキャビティ光学材が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする。請求項6に係る発明は、紫外レーザ光の光路に設けられるビームシェイピング光学材を含む紫外レーザ光用光学材において、ビームシェイピング光学材が四ほう酸リチウム単結晶からなることを特徴とする。

【0008】四ほう酸リチウム単結晶は、レーザ入射光の波長に対する透明領域が広く、光損傷しきい値が高く、良質の大型結晶の作成が容易で、加工性に優れるた

め、紫外レーザ光用の窓材、レンズ材、アッテネータ材、ビームスプリッタ材、レーザキャビティオプティクス材及びビームシェイピングオプティクス材等の光学材として最適である。ここでレンズはレーザビームの集光又は拡大に使用される。アッテネータは光強度が強すぎる場合に所望の強度まで減衰させるために、またビームスプリッタはレーザビームを分割するためにそれぞれ使用される。レーザキャビティオプティクスは光共振器を構成するレンズ、ミラーを含む光学部品である。更にビームシェイピングオプティクスはレーザビーム幅を調整

【0009】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。本発明の四ほう酸リチウム単結晶は、図2に示すようにチョクラルスキー法(CZ法)により製造される。即ち、四ほう酸リチウム単結晶の育成装置20は、四ほう酸リチウム多結晶が融解されている白金のつば21を有する。四ほう酸リチウムは酸化物の中では低融点であるため、白金のつばで育成することができる。白金のつば21の周囲には断熱材22、23を介してつば21内の四ほう酸リチウム多結晶を融解させるための抵抗加熱ヒータのような加熱装置24が設けられる。つば21内の融液21aの温度は熱電対29により検出される。つば21の上部には断熱壁25、26が二重に設けられており、種結晶が取り付けられる引上げ軸27が断熱壁25、26を貫通している。

【0010】この育成装置20を用いて四ほう酸リチウム多結晶から直径1インチ〜4インチ程度の四ほう酸リチウム単結晶28を育成し、その後この単結晶を紫外レーザ光用の窓材、レンズ材、アッテネータ材、ビームスプリッタ材、レーザキャビティオプティクス材及びビームシェイピングオプティクス材等の光学材に応じた形状に加工する。

【0011】この育成装置20を用いた四ほう酸リチウム単結晶の育成方法の一実施の形態を述べる。所定のモル比の四ほう酸リチウム多結晶を白金のつば21内に充填し、加熱装置24で融解した後、所定の引上げ方位、例えば<110>で四ほう酸リチウム単結晶28を引上げる。このとき融液表面と融液直上10mmの間の温度勾配を30〜200℃/cm、好ましくは50〜150℃/cmにし、それより上部の温度勾配を5〜50℃/cm、好ましくは10〜40℃/cmにする。四ほう酸リチウム単結晶28の直胴部を引上げる際の引上げ速度を0.1〜2mm/時間、好ましくは0.3〜1mm/時間にする。

【0012】融液表面と融液直上10mmの間の温度勾配が30℃/cm未満であると、育成される四ほう酸リチウム単結晶が多結晶化し易くなる。この温度勾配が200℃/cmを越えると、熱歪みによって育成される四ほう酸リチウム単結晶中に転位が生じ易くなる。また融

液直上10mmより上部の温度勾配を融液表面と融液直上10mmの間の温度勾配より小さくすることにより、育成後期の熱膨張差によるクラックを抑制することができる。更に引上げ速度が0.1mm/時間未満では生産性に劣り、2mm/時間を越えると、単結晶中に亜結晶粒(subgrain)が生じたり、或いは結晶内部に気泡が発生して単結晶が白く濁り易くなる。

【0013】

【実施例】次の本発明の実施例を比較例とともに説明する。

<実施例1>図2に示した育成装置を用いて四ほう酸リチウム単結晶28を育成した。所定のモル比の純度99.99%の四ほう酸リチウム多結晶原料粉末を白金のつば21に充填した後、このつば21を抵抗加熱ヒータ24で加熱して原料粉末を融解した。種結晶は<110>の結晶方位のものをを用いた。融液表面と融液直上10mmの間の温度勾配(降温勾配)を100℃/cmにし、それより上部の降温勾配を30℃/cmにした。更に単結晶の直胴部育成時には0.5mm/時間の速度で単結晶を引上げ直径2インチの四ほう酸リチウム単結晶28を育成した。この育成した単結晶28をトポグラフで観察した結果、無欠陥であり、屈折率変動が 10^{-6} /mm以下であった。これらのことから単結晶28が紫外レーザ光用の窓材、レンズ材、アッテネータ材、ビームスプリッタ材、レーザキャビティオプティクス材及びビームシェイピングオプティクス材等の光学材に適していることが判った。そのため、上記紫外レーザ光用光学材の中で、30mm×30mm×1mmの正方形の窓材11及び直径20mmの凸レンズ材12を単結晶28より加工した。

【0014】<比較例1>市販の紫外レーザ光用のCaF₂からなる実施例1と同形同大の窓材及び凸レンズ材を比較例1とした。

<比較例2>市販の紫外レーザ光用のMgF₂からなる実施例1と同形同大の窓材及び凸レンズ材を比較例2とした。

<比較例3>市販の紫外レーザ光用の合成シリカからなる実施例1と同形同大の窓材及び凸レンズ材を比較例3とした。

【0015】<比較評価>

(a) 透過率

実施例1及び比較例1〜3の窓材について、透過率を調べた。その結果を図3に示す。図3から明らかなように、エキシマレーザのArF(193nm)及びKrF(248nm)の波長において、四ほう酸リチウム単結晶からなる実施例1は、フッ化物結晶の比較例1、2より劣るが、合成シリカからなる比較例3と比べて透過率が高かった。

【0016】(b) 光損傷しきい値

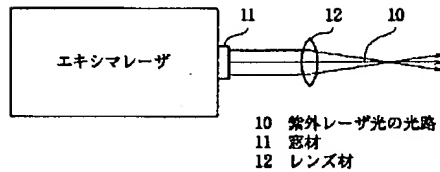
実施例1及び比較例3の窓材について、レーザ光を絞っ

て屈折率変動が生じる光損傷しきい値を測定した。即ち、Nd:YAGレーザ(1064nm)により10ナノ秒間レーザ光を照射して光損傷しきい値を測定した。その結果を図4に示す。図4より明らかなように、四ほう酸リチウム単結晶からなる実施例1の窓材は合成シリカからなる比較例3の窓材と比べて、約4倍であった。このことは強力な紫外レーザ光の照射に対して、実施例1の窓材は比較例3の窓材より耐久性が良好であることを示している。

【0017】(c) カラーセンタの生成状況

実施例1及び比較例1～3の凸レンズ材について、カラーセンタの生成状況を調べた。即ち、400Hz、100mJのKrF(248nm)のエキシマレーザを光学研磨した実施例1及び比較例1～3の凸レンズ材に照射した。その結果、1時間の照射で比較例1及び比較例2のフッ化物結晶には着色が見られた。この着色は結晶中にカラーセンタが生じたことによる。一方、100時間照射しても実施例1の四ほう酸リチウム単結晶及び比較例3の合成シリカには着色は生じなかった。カラーセンタが生じると、透過率が低下し、レーザ品質が低下するようになる。

【図1】



10 紫外レーザ光の光路
11 窓材
12 レンズ材

【0018】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の紫外レーザ光用窓材及びレンズ材を四ほう酸リチウム単結晶で構成することにより、窓材及びレンズ材は熱伝導率が良好で割れにくくなり、カラーセンタ及び曇りを生じず、また高出力の紫外レーザ光を損傷することなく高い透過率で透過することができる優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の紫外レーザ光用窓材及びレンズ材を含むエキシマレーザ装置の構成図。

【図2】その窓材及びレンズ材の母材となる四ほう酸リチウム単結晶の育成装置の構成図。

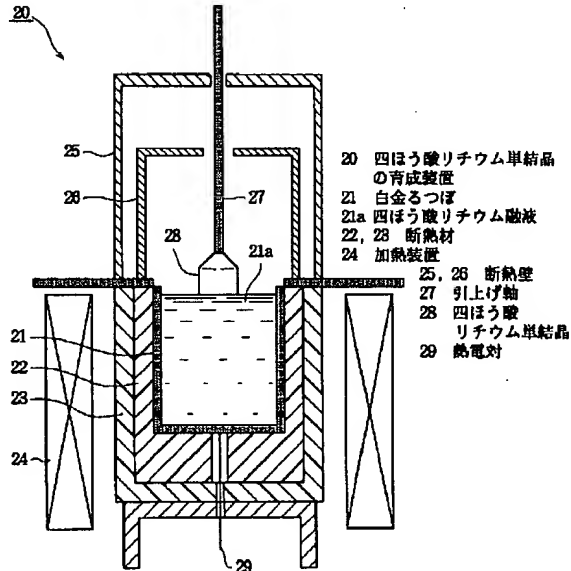
【図3】実施例1及び比較例1～3の窓材の真空紫外領域での透過率を示す図。

【図4】実施例1及び比較例3の窓材の光損傷しきい値を示す図。

【符号の説明】

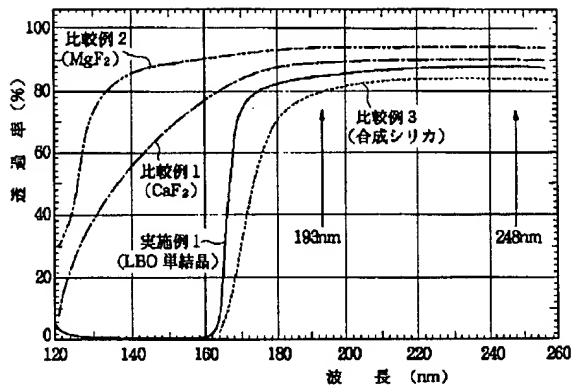
- 10 紫外レーザ光の光路
11 窓材
12 レンズ材

【図2】



20 四ほう酸リチウム単結晶の育成装置
21 白金るつぼ
21a 四ほう酸リチウム融液
22, 23 断熱材
24 加熱装置
25, 26 断熱壁
27 引上げ軸
28 四ほう酸リチウム単結晶
29 熱電対

【図3】



【図4】

